

Prodn. of micro-filter membranes contg. microscopic pores - by selectively dissolving grain of different metallurgical composition within its structure

Patent number: CH678403
Publication date: 1991-09-13
Inventor: GOETZ ROLAND DR; SOLENTHALER CHRISTIAN DR
SC TE
Applicant: SULZER AG
Classification:
- **International:** B01D67/00; B01D69/10; B01D71/02
- **European:** B01D67/00H10D; B01D69/10; B01D71/02M;
C23C14/58; G03F7/00D
Application number: CH19890002187 19890612
Priority number(s): CH19890002187 19890612

Report a data error here

Abstract of CH678403

Prepn. of micro-filter membranes, a metallic layer of thickness not greater than 2 micrometers is deposited on a supporting foil which is between 10 and 100 micrometers thick. This metallic coating consists of an alloy whose microscopic structure contains grains of different metallurgical phases, and/or which contains at least one element which forms distinct structural grains by entering into cpds. with at least one of the elements B, C, N, O, Al, Si, P and S. The coated foil is then subjected to a heat treatment in order to produce in the coating a uniform structure containing grains which are at least approximately of the same size. The grains are then removed from the coating by soln., and the reverse side of the foil is covered with a photographic layer which is then exposed and developed in order to form macro-pores which penetrate through its thickness. **USE/ADVANTAGE** - A metallic coating contg. micro-pores which is supported in a material which contains relatively large macro-pores. The prodn. of the required filter membrane is achieved in a much simpler fashion when compared with existing methods which are expensive, complicated and prone to errors.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

CH 678403 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinscher Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 678403 A5

⑤① Int. Cl.⁵: B 01 D 71/02
B 01 D 67/00
B 01 D 69/10

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳① Gesuchsnummer: 2187/89

⑳② Anmeldungsdatum: 12.06.1989

⑳④ Patent erteilt: 13.09.1991

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 13.09.1991

⑦③ Inhaber:
Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft, Winterthur

⑦② Erfinder:
Goetz, Roland, Dr., Winterthur
Solenthaler, Christian, Dr. sc. techn., Sirmach

⑤④ Verfahren zur Herstellung einer Mikrofiltermembran.

⑤⑦ Zur Herstellung einer Mikrofiltermembran wird eine metallische Trägerfolie mit einer Beschichtung versehen, in der sich Ausscheidungen oder γ' -Ordnungsphasen bilden. Nach einer Wärmebehandlung werden diese Ausscheidungen bzw. Phasen chemisch herausgelöst, wodurch etwa gleichgrosse, regelmässige und regelmässig verteilte Mikroporen mit einer Porengrösse von 0,1 bis 1 μm entstehen. Die Trägerfolie wird anschliessend von der Rückseite her mit durchgehenden Makroporen von etwa 20 bis 50 μm versehen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Mikrofiltermembran, bei der eine mit Mikroporen versehene Metallfolie mit einem Trägerkörper verbunden ist, der relativ grosse, durchgehende Makroporen aufweist.

Aus den EP-A 0 254 103 und 0 264 594 sind Mikrofiltermembranen der vorstehend genannten Art bekannt. Die dort angegebenen Verfahren zu ihrer Herstellung sind aufwendig, störanfällig und kompliziert.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, die Herstellung derartiger Mikrofiltermembranen zu vereinfachen. Diese Aufgabe wird mit der Erfindung dadurch gelöst, dass

- auf eine Trägerfolie, deren Dicke im Bereich zwischen 10 und 100 Mikrometer (μm) liegt, eine Metallschicht mit einer maximalen Dicke von 2 μm aus einer Legierung aufgebracht wird, die Ordnungsphasen bildet und/oder mindestens ein Element enthält, das mit mindestens einem der Elemente Bor (B), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Sauerstoff (O), Aluminium (Al), Silizium (Si), Phosphor (P) oder Schwefel (S) Verbindungen eingeht, welche Ausscheidungen bilden,
- die beschichtete Trägerfolie zur Erzeugung regelmässiger Ausscheidungen mit mindestens annähernd gleicher Grösse in der Schicht einer Wärmebehandlung unterzogen wird,
- die Ausscheidungen oder die Ordnungsphasen aus der Schicht herausgelöst werden,
- die von der Schicht abgewandte Rückseite der Trägerfolie mit einer Photomaske versehen wird, nach deren Belichtung und Entwicklung in der Trägerfolie durchgehende Makroporen erzeugt werden.

Als Trägerfolien sind nach verschiedenen Verfahren herstellbare Metallfolien geeignet, sofern sie in dem angegebenen Dickenbereich die notwendige Festigkeit haben und für Beschichtungen geeignet sind; dabei haben sich beispielsweise Stahlfolien bewährt, die gegebenenfalls gewalzt sein können. Es ist z.B. jedoch auch möglich, als Trägerfolien mindestens teilweise amorphe Metallbänder aus für die Herstellung von amorphen Metallstrukturen geeigneten Legierungen zu verwenden, die auf bekannte Weise verarbeitet werden.

Für die Beschichtung der Trägerfolien stehen eine Reihe bekannter Verfahren für die Herstellung dünner Schichten zur Verfügung. Als Beispiele seien erwähnt: CVD (chemical vapor deposition)-Verfahren, galvanische Verfahren, Ionenplattieren und insbesondere PVD (physical vapor deposition)-Verfahren, wobei sich das PVD-Verfahren als besonders geeignet erwiesen hat.

Ordnungsphasen bildende Legierungen sind beispielsweise Chromplatin (CrPt), Chrompalladium (CrPd), Chromtantal (CrTa), Chromtitan (CrTi), Kobalttitan (CoTi) und Zirkonkobalt (ZrCo).

Mit den Elementen Bor (B), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Sauerstoff (O), Aluminium (Al), Silizium (Si), Phosphor (P) und Schwefel (S), die entweder als Komponente der aufzutragenden Schicht vorliegen können oder bei der Beschichtung aus

der umgebenden Gasphase entnommen werden, Ausscheidungsverbindungen bildende Elemente sind beispielsweise Chrom (Cr), Wolfram (W), Molybdän (Mo), Tantal (Ta), Titan (Ti).

- 5 Maximaltemperatur und Dauer der Wärmebehandlung, die zu einer regelmässigen Anordnung und gleichmässigen Grösse der Ausscheidungen bzw. der Ordnungsphasen in der Schicht führen sollen, richten sich nach den Materialien der Trägerfolie und der Schicht. Gegebenenfalls ist es dabei von Vorteil, die Wärmebehandlung in einer Schutzgasatmosphäre, beispielsweise einer Edelgasatmosphäre, durchzuführen. Dabei werden beispielsweise Ausscheidungen oder γ -Ordnungsphasen von 0,1 bis 1 μm Durchmesser erhalten, die vorwiegend runde oder quadratische Querschnitte haben. Form und Grösse der Ausscheidungen oder der Ordnungsphasen und damit der Poren lassen sich in gewissem Umfang steuern durch die Dauer der Wärmebehandlung und deren Temperatur.

- 10 Das Herauslösen der Ausscheidungen bzw. der Ordnungsphasen erfolgt im allgemeinen auf chemischem Wege durch Ätzen mit einer geeigneten Säure in geeigneten Konzentrationen.

- 15 Die Makroporen der Trägerfolie, die beispielsweise Porengrössen von 20 bis 50 μm haben, werden mit Hilfe von Photomasken auf bekannte Weise hergestellt, die z.B. in dem eingangs erwähnten Stand der Technik beschrieben ist.

- 20 Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

- 25 Als Träger dient eine Folie aus rostfreiem Stahl nach DIN 1.4310 (AISI301) mit einer Zusammensetzung (in Masse-%): C 0,09; Si 1,2; Mn 1,3; Cr 16,5; Ni 7,5 und Mo 0,7. Ihre Dicke beträgt etwa 30 μm ; an ihren Oberflächen werden Mittenrauhwerte $R_a \leq 0,1 \mu\text{m}$ gemessen.

- 30 Nach dem PVD-Verfahren wird eine der Oberflächen der Stahlfolie mit einer Legierung beschichtet, die unter dem Namen CMSX2 bekannt ist und folgende Zusammensetzung (ebenfalls in Masse-%) hat: Cr 7,8; Co 4,6; W 8; Ta 6; Mo 0,5; Al 5,6; Ti 1 und Rest Ni.

- 35 Die Beschichtung, bei der sich die Legierung in kristalliner Form niederschlägt, erfolgt in einer Argon-Atmosphäre, die noch etwas CO_2 enthält, bei erniedrigtem Druck von 25 μbar und wird so lange fortgesetzt, bis eine Schichtdicke von etwa 1 μm erreicht ist.

- 40 Aufgrund der Zusammensetzung der Schicht sind in ihr Ausscheidungen von Mischkarbiden aus Chrom, Wolfram, Tantal und/oder Titan ((Cr, W, Ta, Ti) $_6\text{C}$), wobei der Kohlenstoff der Restgasphase in der Beschichtungsanlage entstammt.

- 45 Um die Grösse der Ausscheidungen zu gleichmässigen und ihre mindestens weitgehend regelmässige Form und Verteilung zu erreichen, wird die beschichtete Folie nunmehr einer Wärmebehandlung von 20 Stunden (h) bei 900°C unterworfen. Auch für diese wird die Folie bis zu ihrer Abkühlung unter einer Argonschutzgasatmosphäre gehalten.

- 50 Zum Herauslösen der Ausscheidungen bzw. Ordnungsphasen zur Erzeugung der Mikroporen wird

55

60

65

die beschichtete Folie dann in konzentrierter Salpeter(HNO_3)-Säure chemisch geätzt. Nach etwa 2 Stunden sind die Ausscheidungen herausgelöst. In der Beschichtung haben sich dadurch Poren mit einer Porengrösse von etwa $0,6\text{ }\mu\text{m}$ ergeben.

5

Abschliessend wird die Rückseite der Trägerfolie mit einer lichtempfindlichen Lackschicht versehen, die belichtet und entwickelt wird, wobei durch ein Filmnegativ ein Muster relativ gleichmässig verteilter, singulärer Makroporen mit etwa $50\text{ }\mu\text{m}$ Porengrösse in der Lackschicht erzeugt wird.

10

Durch diese Poren der Lackschicht hindurch wird die Stahlfolie von der Rückseite her ebenfalls chemisch geätzt, so dass in ihr bis zur Beschichtung auf der Vorderseite durchgehende Makroporen der genannten Grösse entstehen.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Mikrofiltermembran, bei der eine mit Mikroporen versehene Metallfolie mit einem Trägerkörper verbunden ist, der relativ grosse, durchgehende Makroporen aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass

20

– auf eine Trägerfolie, deren Dicke im Bereich zwischen 10 und 100 Mikrometer (μm) liegt, eine Metallschicht mit einer maximalen Dicke von $2\text{ }\mu\text{m}$ aus einer Legierung aufgebracht wird, die Ordnungsphasen bildet und/oder mindestens ein Element enthält, das mit mindestens einem der Elemente Bor (B), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Sauerstoff (O), Aluminium (Al), Silizium (Si), Phosphor (P) oder Schwefel (S) Verbindungen eingeht, welche Ausscheidungen bilden,

25

– die beschichtete Trägerfolie zur Erzeugung regelmässiger Ausscheidungen mit mindestens annähernd gleicher Grösse in der Schicht einer Wärmebehandlung unterzogen wird,

30

– die Ausscheidungen oder die Ordnungsphasen aus der Schicht herausgelöst werden,

35

– die von der Schicht abgewandte Rückseite der Trägerfolie mit einer Photomaske versehen wird, nach deren Belichtung und Entwicklung in der Trägerfolie durchgehende Makroporen erzeugt werden.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mit dem PVD(physical vapor deposition)-Verfahren erfolgt.

45

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet dass die Wärmebehandlung in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.

50

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Herauslösen der Ausscheidungen oder der Ordnungsphasen durch chemisches Ätzen erfolgt.

55

60

65